

УДК 543.544.43

Д. А. Тугарёва¹, Л. А. Онучак¹, Т. С. Капралова¹, Ю. Г. Кураева¹, С. А. Кувшинова², В. А. Бурмистров²

**СОРБЦИОННОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И СПИРТОВ
В СИСТЕМЕ ГАЗ – СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ
4-(2-ГИДРОКСИЭТОКСИ)-4'-ЦИАНОАЗОКСИБЕНЗОЛ**

¹ Самарский государственный университет,
ул. акад. Павлова, д. 1, 443011 Самара, Россия. E-mail: onuchak@samsu.ru
² Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, д. 7, 153000 Иваново, Россия

Методом обращенной газовой хроматографии изучены термодинамические характеристики сорбционного перераспределения углеводородов (n-алканов C₁₀–C₁₄, терпенов C₁₀H₁₆, изомеров ксилола) и спиртов (алканолов и изоалканолов C₄–C₇) в системе газ – супрамолекулярный нематический жидкий кристалл 4-(2-гидроксиэтоксигруппы)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ). Установлено, что синтезированный ГЭОЦАБ представляет собой смесь изомеров с различающимися температурами плавления. Низкотемпературная смешанная нематика, содержащая включения твердых частиц в интервале 113–135 °С, обладает высокой селективностью по отношению к пара- и мета-ксилолам ($\alpha_{n/m}=1,164$, 115 °С). В высокотемпературной гомогенной нематике (135–175 °С) значения $\alpha_{n/m}$ резко уменьшаются вследствие уменьшения степени ассоциации мезогенных молекул и падения параметра порядка.

Ключевые слова: супрамолекулярные жидкие кристаллы, немезогены, термодинамика сорбции, газо-жидкостная хроматография, селективность.

D. A. Tugareva¹, L. A. Onuchak¹, T. S. Kapralova¹, Yu. G. Kuraeva¹, S. A. Kuvshinova², V. A. Burmistrov²

**SORPTION REDISTRIBUTION OF HYDROCARBONS AND ALCOHOLS
IN THE GAS – SUPRAMOLECULAR LIQUID CRYSTAL
4-(2-HYDROXYETHYLOXY)-4'-CYANOAZOXYBENZENE SYSTEM**

¹ Samara State University
ak. Pavlov Str., 1, 443011 Samara, Russia. E-mail: onuchak@samsu.ru
² Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetevsky Ave., 7, 153000 Ivanovo, Russia

The method of inverse gas chromatography was used to study the thermodynamic characteristics of the sorption redistribution of hydrocarbons (n-alkanes C₁₀–C₁₄, terpenes C₁₀H₁₆, xylene isomers) and alcohols (alkanols and iso-alkanols C₄–C₇) in the gas – supramolecular nematic liquid crystal 4-(2-hydroxyethoxy)-4'-cyanoazoxybenzene (HEOCAB) system. It was established that the synthesized HEOCAB is a mixture of isomers with different melting points. Low-temperature mixed nematic phase contains solid particles inclusions in the range 113–135 °C and possesses a high selectivity towards para- and meta-xylene ($\alpha_{p/m} = 1,164$, 115 °C). In the high-homogeneous nematic phase (135–175 °C) the values of $\alpha_{p/m}$ decrease sharply due to the reduced degree of association of the mesogenic molecules and fall of the order parameter.

Key words: supramolecular liquid crystal, nonmesogenic substance, thermodynamics of sorption, gas-liquid chromatography, selectivity.

Введение

Жидкие кристаллы, благодаря упорядоченному расположению молекул в температурной области мезофазы, нашли широкое применение в газовой хроматографии при разделении структурных изомеров органических соединений [1–3]. Расширить многообразие изомерселективных стационарных фаз возможно на основе супрамолекулярных (ассоциированных) жидких кристаллов, в которых носителем мезогенности являются не индивидуальные мезогенные молекулы, а супермолекулы, представляющие ассоциаты из двух и более молекул, агрегированные в нематические и смектические мезофазы.

В работах [4, 5] показано, что использование супрамолекулярных ЖК в качестве стационарных фаз приводит к получению высокоселективных разделительных колонок по отношению к структурным изомерам в условиях газо-жидкостной хроматографии. Однако, системы «немезоген – супрамолекулярный ЖК» остаются недостаточно изученными в аспекте термодинамики.

Цель работы – методом обращенной газовой хроматографии определить термодинамические функции сорбции из газовой фазы углеводородов и спиртов нематическим 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-цианоазоксибензолом (ГЭОЦАБ), установить влияние пространственного и электронного строения молекул немезогенных сорбатов на термодинамические характеристики их предельно разбавленных растворов в ГЭОЦАБ.

Эксперимент

Мезогенный 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ) синтезировали и очищали по методикам, приведенным в патенте [6].

Газохроматографический (ГХ) эксперимент проводили в изотермическом режиме с использованием стальной колонки, наполненной сорбентом ГЭОЦАБ, нанесенным на широкопористый твердый носитель хроматон N-AW. Процент пропитки $\Pi = 10\%$. Использовали ввод малых проб, отобранных из паровой фазы сорбатов. Удельный объем удерживания сорбатов при температуре исследования (колонки) определяли по уравнению:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_C \cdot j_3^2}{W_s} = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{P,T_C}}{W_s}, \quad (1)$$

где t_R и t_M – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно, W_s – масса неподвижной жидкой фазы, $F_C = F_{P,T_C}$ – объемная скорость на выходе из колонки при атмосферном давлении P_a и температуре колонки T_C , j_3^2 – коэффициент Джеймса-Мартина.

Так как произведение $F_C \cdot j_3^2$ представляет собой среднюю объемную скорость F_{P,T_C} газаносителя (азот) в колонке [7], то ее рассчитывали с использованием метода «холодной» градуировки колонки [8], снижающего трудоемкость определения удерживаемых объемов сорбатов в широком диапазоне температур. Погрешность определения V_g^T не превышала 3 %.

Стандартное изменение энергии Гиббса при сорбции из газовой фазы в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$, P – общее давление в двухфазной системе «газ – жидкость», атм) в расчете на 1 моль сорбированного вещества рассчитывали по уравнению [9]:

$$\Delta_{sp} \bar{G}_i^0 = -RT \ln K_{sp}, \quad (2)$$

где безразмерная константа сорбции выражена как отношение мольных долей летучего сорбата в жидкой и газовой фазах $K_{sp} = \left(x_{i,L} / y_{i,G} \right)_{y_{i,G} \rightarrow 0}^{x_{i,L} \rightarrow 0}$.

Так как $y_{i,G} = p_i / P$, а константа Генри (десорбции) $K_H = \lim_{x_{i,L} \rightarrow 0} (p_i / x_{i,L})$, то $K_{sp} = P / K_H$.

При проведении расчетов по уравнению (2) принимали, что $P = P_{st} = 1$ атм, а величину K_H рассчитывали из ГХ данных по уравнению, соответствующему модели равновесной ГЖХ с идеальной газовой подвижной фазой [9]:

$$V_g^T = \frac{RT_c}{K_H M_L}, \quad (3)$$

где M_L – молекулярная масса ГЭОЦАБ ($M_L = 283$ г/моль), газовая постоянная $R = 82,057$ (см³·атм)моль⁻¹·К⁻¹.

На основании линейных зависимостей

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta_{sp} \bar{H}_i^0}{RT} + \frac{\Delta_{sp} \bar{S}_i^0}{R} \quad (R \geq 0,96), \quad (4)$$

полученных для i -го сорбата в температурных интервалах мезофазы (N) и изотропной (I) фазы, рассчитывали средние значения стандартных энтальпий и энтропий сорбции.

Раулевский коэффициент активности сорбата в предельно разбавленном жидком растворе (симметричная система отсчета стандартного состояния: $\gamma_i^\infty \rightarrow 1$ при $x_i \rightarrow 1$, $i = 1,2$) рассчитывали без учета неидеальности газовой фазы по уравнению $\gamma_i^\infty = K_H / p_i^0$; p_i^0 – давление насыщенного пара сорбата при температуре исследования. Погрешность определения γ_i^∞ 5%. Избыточные энтальпии $\overline{H}_i^{E,\infty}$ и энтропии $\overline{S}_i^{E,\infty}$ сорбатов в предельно разбавленном растворе рассчитывали на основании линейных зависимостей $\ln \gamma_i^\infty$ от $1/T$, полученных в температурных областях N и I фаз сорбента.

Давление насыщенных паров сорбатов рассчитывали на основании уравнений $\ln p_i^0 (\kappaПа) = A \cdot \ln T + B/T + C + DT^2$ с константами A , B , C и D [10]. Давление насыщенного пара лимонена рассчитывали по уравнению Антуана $\ln p_i^0 (\kappaПа) = A - B/(T - C)$ [11], для камфена использовали уравнение $\lg p_i^0 (\text{бар}) = A - B(T + C)$ с константами A , B , C [12].

Факторы разделения изомеров $\alpha_{1/2}$ рассчитывали как отношение их удельных объемов удерживания.

В качестве сорбатов использовали 19 органических соединений, физико-химические свойства которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства сорбатов

№	Сорбат	M , г/моль	α , Å ³	μ , D	t_b , °C
1	<i>n</i> -Декан	142	19,12	0,0	174,0
2	<i>n</i> -Ундекан	156	20,96	0,0	195,8
3	<i>n</i> -Додекан	170	22,85	0,0	216,2
4	<i>n</i> -Тетрадекан	198	26,46	0,0	253,5
5	(+)-Камфен	136	17,38	0,3	160,0
6	(+)-Лимонен	136	17,97	0,15	178,0
7	<i>n</i> -Ксилол	106	14,10	0,1	138,4
8	<i>m</i> -Ксилол	106	14,10	0,3	139,1
9	<i>o</i> -Ксилол	106	14,10	0,5	144,6
10	Бензол	78	10,43	0,0	80,1
11	Толуол	92	12,27	0,4	110,8
12	Этилбензол	106	14,10	0,4	136,3
13	Мезитилен	120	16,4	0,0	164,7
14	Бутанол-1	74	8,75	1,7	117,9
15	Пентанол-1	88	10,59	1,7	138,0
16	Гексанол-1	102	12,42	1,8	157,6
17	Гептанол-1	116	14,26	1,7	176,5
18	2-Метилпропанол-1	74	8,75	1,7	108,4
19	3-Метилбутанол-1	88	10,59	1,8	130,5

Результаты и их обсуждение

Исследования, проведенные методами политермической поляризационной микроскопии и визуальной политермии показали, что плавление синтезированного ГЭОЦАБ начинается при температуре 113 °C и завершается при температуре 135 °C. В этом интервале температур система гетерогенна. Наряду с жидкой фазой присутствуют твердые частицы. Фото

микрорегетерогенной области, полученное при температуре 127 °C, представлено на рис. 1, а. В интервале температур 135–175 °C в исследуемом образце наблюдается нематическая фаза, шлирен-текстура которой представлена на рис. 1, б. Таким образом, исследуемый ГЭОЦАБ имеет следующие температуры фазовых переходов: C 113 ($C+N$) 135 N 175 I (°C).

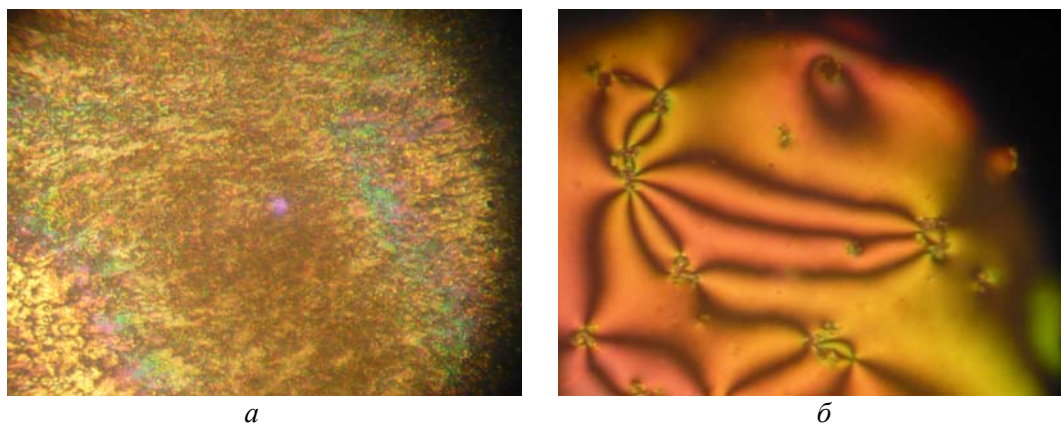
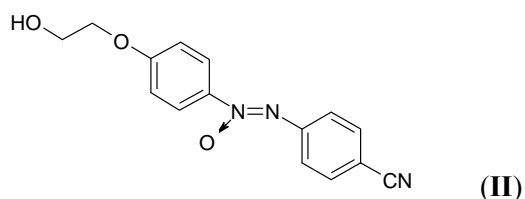
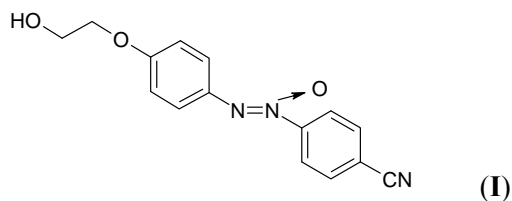


Рис. 1. Текстура гетерогенной (C+N, 127 °C) (а) и нематической (N, 162 °C) (б) фазы ГЭОЦАБ

Так как плавление индивидуального ЖК должно происходить при определенной температуре фазового перехода (t_{CN}), то наличие гетерогенной области (C+N) свидетельствует о том, что в процессе синтеза ГЭОЦАБ, возможно, образуется смесь изомеров, имеющих различные температуры плавления. При синтезе кислород может присоединиться как к ближайшему (по отношению к концевой цианогруппе) атому азота (I), так и ко второму (II):

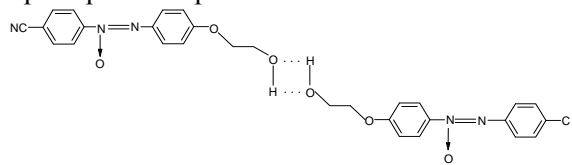


Таким образом, в общем случае в процессе синтеза ГЭОЦАБ могут получиться 2 изомера с преимущественным содержанием структуры II. По-видимому, небольшое изменение условий синтеза приводит к получению партий ГЭОЦАБ, различающихся изомерным составом, что является причиной различия в температурах фазовых переходов, приведенных в работах [6, 13] и в настоящей работе.

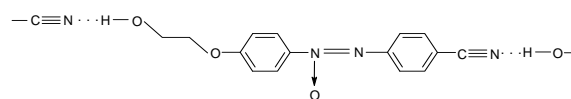
Зависимости удельного объема удерживания V_g^T от температуры для *n*-алканов C_{10} – C_{12} , моно-

терпеновых углеводородов $C_{10}H_{16}$ лимонена (1-метил-4-(пропен-1-ил-2)циклогексен) и камфена (2,2-диметил-3-метиленилбисцикло[2,2,1]гептан), полученные на колонке с нематическим ГЭОЦАБ, представлены на рис. 2.

Видно, что в отличие от зависимостей $V_g^T(t)$ для индивидуальных «классических» ЖК стационарных фаз, плавление сорбента не сопровождается резким увеличением V_g^T вследствие перехода от адсорбционного к распределительному механизму сорбции. Это, очевидно, связано с тем, что содержание жидкой фазы (смеси изомеров) в сорбенте при $t > 110^\circ\text{C}$ увеличивается постепенно с ростом температуры и при 135°C стационарная фаза становится жидкой. Другой фактор, влияющий на малую сорбционную емкость ГЭОЦАБ по отношению к углеводородам, – это большая полярность мезогенных молекул. В структуре ГЭОЦАБ имеются активные терминальные заместители (гидроксильные и цианогруппы), комплементарность которых приводит к образованию мезогенных димеров по типу «хвост к хвосту», как это показано на примере изомера II:



либо димеров и полимолекулярных ассоциатов по типу «голова к хвосту»



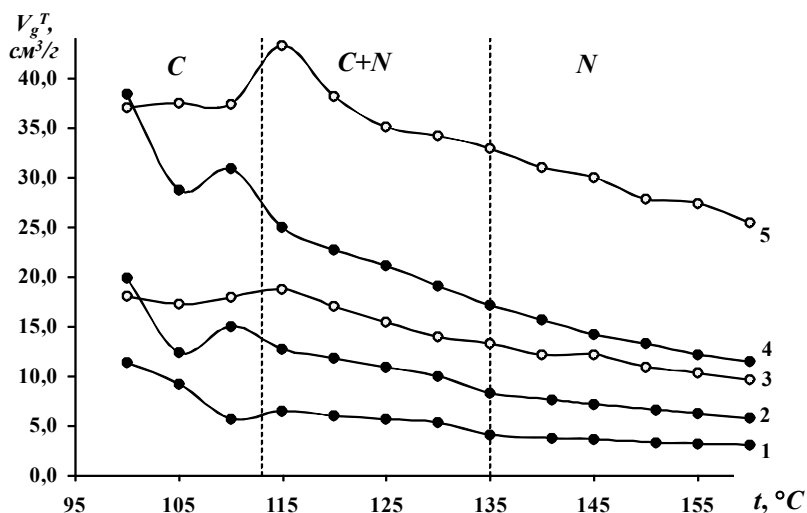


Рис. 2. Зависимости V_g^T *n*-алканов, камфена и лимонена от температуры на колонке с неподвижной фазой ГЭОЦАБ:
1 – *n*-декан, 2 – *n*-ундекан, 3 – (+)-камфен, 4 – *n*-додекан, 5 – (+)-лимонен

Ассоциативные процессы приводят к повышению ориентационной упорядоченности нематической фазы ГЭОЦАБ и увеличению плотности, что затрудняет растворение немезогенов в такой структуре, особенно углеводов. Но при этом супрамолекулярный (ассоциированный) нематик ГЭОЦАБ обладает высокой чувствительностью к пространственному строению молекул углеводов.

Так, из рисунка 2 видно, что величины V_g^T моноциклического терпенового углеводорода

$C_{10}H_{16}$ (+)-лимонена ($t_b = 178,0^\circ C$, $\alpha = 17,97 \text{ \AA}^3$) во всех фазах сорбента выше, чем *n*-додекана, имеющего более высокую температуру кипения и поляризуемость ($t_b = 216,2^\circ C$, $\alpha = 22,85 \text{ \AA}^3$). Бициклический терпеновый углеводород $C_{10}H_{16}$ (+)-камфен ($t_b = 160,0^\circ C$, $\alpha = 17,38 \text{ \AA}^3$) удерживается сильнее, чем *n*-ундекан ($t_b = 195,8^\circ C$, $\alpha = 20,96 \text{ \AA}^3$).

Зависимости $V_g^T(t)$ изомеров ксилола представлены на рис. 3.

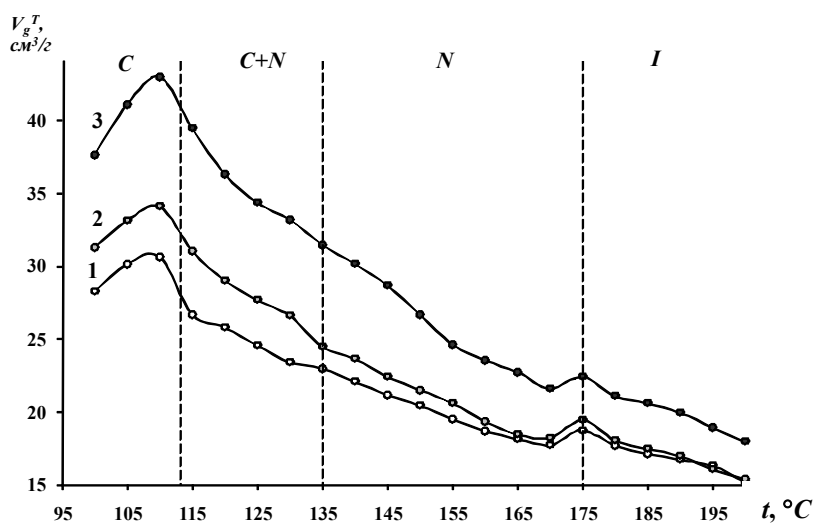


Рис. 3. Зависимости V_g^T от температуры изомеров ксилола на колонке с неподвижной фазой ГЭОЦАБ: 1 – *m*-ксилол, 2 – *n*-ксилол, 3 – *o*-ксилол

Из рисунка 3 следует, что во всех фазах сорбента наблюдается селективная сорбция изомеров, в том числе наиболее трудно-разделяемой пары – *мета*- и *пара*-ксилолов. Для этой пары изомеров фактор разделения имеет максимальное значение при температурах 110–115 °С ($\alpha_{п/м} = 1,164$), вблизи точки начала плавления сорбента. Для орто- и пара-изомеров ксилола максимальное значение фактора разделения наблюдается при температуре 135 °С

($\alpha_{о/п} = 1,285$), при которой завершается процесс плавления и система переходит в высокотемпературную нематикую.

Рисунок 4, на котором представлено влияние температуры на факторы разделения $\alpha_{п/м}$ и $\alpha_{о/п}$, наглядно показывает, что определенные методами термополяризационной микроскопии и визуальной политермии температуры фазовых переходов подтверждаются газохроматографическими исследованиями.

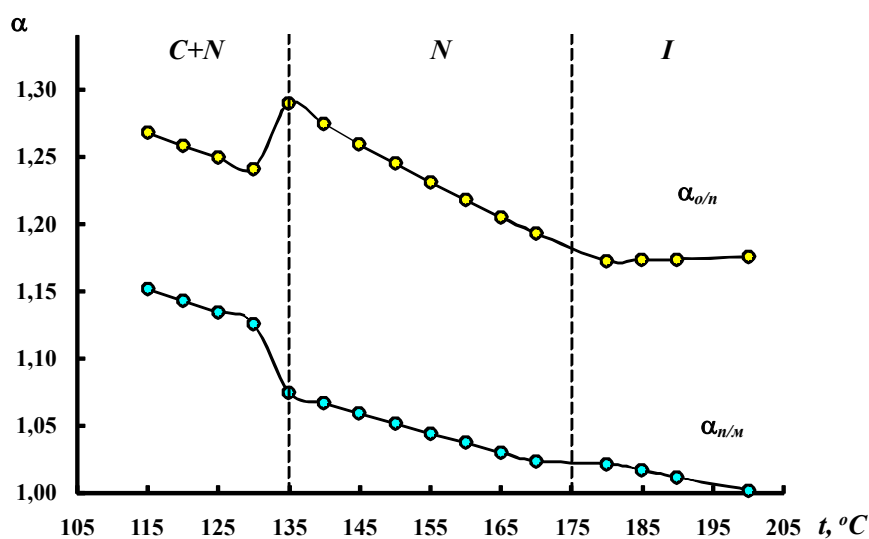


Рис. 4. Температурные зависимости факторов разделения изомеров ксилола на колонке со стационарной фазой ГЭОЦАБ

Из рисунка 4 следует, что величины $\alpha_{п/м}$ и $\alpha_{о/п}$ в области гетерогенного состояния сорбента уменьшаются, а при температуре 135 °С, соответствующей «полному» плавлению сорбента, $\alpha_{п/м}$ скачкообразно падает, а $\alpha_{о/п}$ возрастает. Повышение температуры в *N* фазе вновь приводит к уменьшению $\alpha_{п/м}$ и $\alpha_{о/п}$. Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что низкотемпературная нематическая фаза в микрогетерогенной (*C+N*) области температур сильно ассоциирована. Возможно, что ассоциированная супрамолекулярная структура образуется не только вследствие температурного фактора, но и за счет «благоприятного» изомерного состава анизотропной жидкой фазы в этой области. При повышении температуры и переходе в более высокотемпературную *N*-фазу сорбента степень ассоциации молекул и параметр порядка ГЭОЦАБ

падают, что подтверждается низкими значениями *пара-мета*-селективности ($\alpha_{п/м} < 1,06$) и достаточно высокими значениями *орто-пара*-селективности ($\alpha_{о/п} > 1,20$). Такое изменение селективности свидетельствует об увеличении вклада диполь-дипольных взаимодействий молекул *мета*-ксилола ($\mu = 0,3$ D) и *орто*-ксилола ($\mu = 0,5$ D) в энергию межмолекулярного притяжения сорбат – ГЭОЦАБ. В таблице 2 представлены удельные объемы удерживания V_g^T , рассчитанные на их основе безразмерные константы сорбции K_{sp} при температуре 150 °С (*N* фаза ГЭОЦАБ). Так как степень ассоциации ГЭОЦАБ и ее температурная зависимость в настоящей работе не определялись, то при проведении расчетов по уравнению (3) молярная масса мезогена принималась равной молярной массе мономера ГЭОЦАБ (283 г/моль).

Анализ значений V_g^T показывает, что сорбционная емкость ГЭОЦАБ по отношению к членам гомологических рядов возрастает в соответствии с ростом их температур кипения t_b (за исключением *пара*- и *мета*-ксилолов). По отношению к сорбатам, имеющим близкие значения t_b , но относящимся к разным

гомологическим рядам сорбционная емкость исследуемого супрамолекулярного ЖК-сорбента возрастает в ряду: *n*-алканы → *изо*-алканы → арены → *n*-алканы. Удерживание терпеновых углеводов $C_{10}H_{16}$ (лимонена и камфена) существенно выше, чем *n*-алканов с близкими значениями t_b .

Таблица 2. Удельные удерживаемые объемы V_g^T , стандартные термодинамические функции сорбции нематической (*N*) фазой ГЭОЦАБ, а также разности ($\Delta_{add}H$) стандартной энтальпии сорбции соединения и *n*-алкана, молекулы которых имеют одинаковые значения поляризуемости

№, п/п	Сорбат	V_g^T , см ³ /г 150 °С	K_{sp} 150 °С	$\Delta_{sp}G_i^0$, кДж/моль 150 °С	$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$, кДж/моль 135–170 °С	$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$, Дж/(моль·К) 135–170 °С	$\Delta_{add}H$, кДж/моль
1	<i>n</i> -Декан	3,3	0,027	12,7	21,9	79,2	-
2	<i>n</i> -Ундекан	6,6	0,053	10,3	24,5	82,2	-
3	<i>n</i> -Додекан	13,3	0,109	7,8	27,2	83,1	-
4	<i>n</i> -Тетрадекан	68,0	0,589	1,9	34,9	91,5	-
5	Камфен	10,9	0,088	8,6	21,6	71,2	-3,3
6	Лимонен	27,8	0,226	5,2	18,1	55,1	1,2
7	<i>n</i> -Ксилол	21,4	0,175	6,1	18,2	58,1	-5,8
8	<i>m</i> -Ксилол	20,4	0,166	6,3	15,1	50,6	-2,7
9	<i>o</i> -Ксилол	26,6	0,217	5,4	20,6	61,5	-8,2
10	Бензол	14,1	0,115	7,6	14,8	53,0	-8,9
11	Толуол	19,8	0,161	6,4	15,0	50,7	-5,8
12	Этилбензол	25,9	0,211	5,5	15,3	49,1	-2,9
13	Мезитилен	44,3	0,361	3,6	18,8	49,3	-3,1
14	Бутанол-1	23,1	0,188	5,9	30,3	85,5	-30,3
15	Пентанол-1	39,2	0,319	4,0	32,0	85,1	-25,8
16	Гексанол-1	67,1	0,546	2,1	35,1	87,8	-25,6
17	Гептанол-1	106,4	0,865	0,5	38,3	91,4	-38,3
18	2-Метилпропанол-1	13,7	0,112	7,7	23,7	75,8	-23,7
19	3-Метилбутанол-1	27,5	0,224	5,3	25,1	72,2	-18,9

В таблице 2 представлены рассчитанные значения стандартных термодинамических функций сорбции из газовой фазы исследованных соединений – энергии Гиббса ($\Delta_{sp}G_i^0$), энтальпии ($\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$) и энтропии ($\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$). Анализ этих величин позволяет объяснить полученные закономерности сорбции. Так, например, повышенное удерживание терпеновых углеводов по сравнению с соответствующими *n*-алканами связано с действием энтропийного фактора – меньшим падением энтропии при переходе из газовой фазы их жестких (камфен) и полужестких (лимонен) молекул в структуру ассоциированного нематика

ГЭОЦАБ. Меньшее удерживание *изо*-спиртов по сравнению со спиртами нормального строения, напротив, обусловлено меньшим вкладом энтальпийного фактора к константе сорбции, что объясняется стерическими затруднениями, возникающими при осуществлении специфических взаимодействий с молекулами ГЭОЦАБ. Для оценки вкладов дополнительных (к дисперсионному для *n*-алканов) взаимодействий «сорбат – ГЭОЦАБ» $\Delta_{add}H$ была построена линейная зависимость энтальпий сорбции *n*-алканов $|\Delta_{sp}H|$ от поляризуемости их молекул, рис. 5.

На этом же рисунке нанесены соответствующие точки для других исследованных сорбатов. Величины этих вкладов ($\Delta_{add}H$) рассчитывались как разности энтальпий сорбции i -го сорбата и гипотетического n -алкана, имеющего одинаковое (с i -тым сорбатом) значение поляризуемости. Установлено, что для n -алканолов (точки 14–17) величина $\Delta_{add}H$ составляет $-25 \div -38$ кДж/моль, что соответствует образованию водородной связи с молекулами ГЭОЦАБ. Для *изо*-спиртов (точки 18, 19) значения

$\Delta_{add}H$ меньше ($-18 \div -23$ кДж/моль). В случае ароматических углеводородов (точки 7–13) дополнительный энтальпийный вклад $\Delta_{add}H = -(3 \div 8)$ кДж/моль возникает за счет наличия в структуре аренов и ГЭОЦАБ π -сопряженных систем, взаимодействующих при встраивании молекул этих аренов в нематическую структуру ГЭОЦАБ. Положительные значения $\Delta_{add}H$ для лимонена (+1,2 кДж/моль) свидетельствуют о том, что его повышенная сорбция по сравнению с n -алканами обусловлена энтропийным фактором.

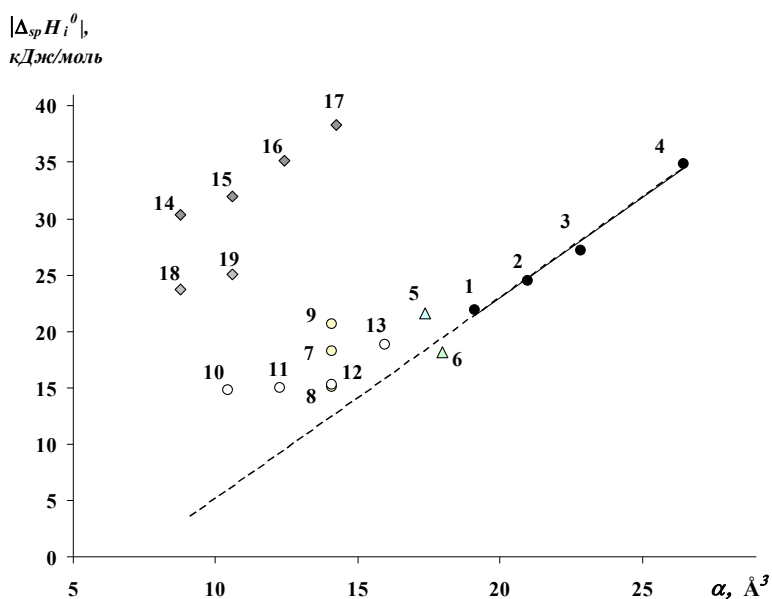


Рис. 5. Зависимости $|\Delta_{sp}H_i^0|$ от поляризуемости α сорбатов на колонке с ГЭОЦАБ, N -фаза (нумерация сорбатов соответствует табл. 1)

В таблице 3 представлены значения избыточных термодинамических функций (γ_i^∞ , $\overline{H}_i^{E,\infty}$, $\overline{S}_i^{E,\infty}$), исследованных немезогенных сорбатов в бесконечно разбавленном растворе ГЭОЦАБ в нематической фазе. Положительные отклонения от закона Рауля возрастают в ряду алканолы \rightarrow арены \rightarrow терпены \rightarrow n -алканы. Для n -алканолов C_4 – C_7 значения γ_i^∞ увеличиваются от 1,9 до 2,6 с ростом длины цепи, для аренов C_6 – C_8 – от 1,5 до 3,3. Очень высокие значения коэффициентов активности обнаружены для n -алканов C_{10} – C_{14} ($\gamma_i^\infty > 60$), что свидетельствует об их слабом взаимодействии с полярными молекулами ГЭОЦАБ в N -фазе. Для всех исследуемых сорбатов положительные отклонения

от закона Рауля обусловлены высокими значениями избыточных парциальных энтальпий этих соединений в ЖК-растворе ($\overline{H}_i^{E,\infty} \approx 12$ – 24 кДж/моль). Ввиду того, что изотропная фаза ГЭОЦАБ наблюдается при $t > 175$ °С и это затрудняет проведение газохроматографического эксперимента, то избыточные термодинамические функции для этой фазы определены только для некоторых из исследуемых сорбатов. Видно, что в изотропной фазе избыточные термодинамические функции закономерно уменьшаются, что свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий углеводородов и спиртов с полярными молекулами ГЭОЦАБ.

Таблица 3. Коэффициенты активности γ_i^∞ и избыточные парциальные молярные энтальпии $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропии $\bar{S}_i^{E,\infty}$ сорбатов в бесконечно разбавленном растворе неподвижной фазы ГЭОЦАБ

Сорбат	Нематическая N фаза, 135 – 170 °С		
	γ_i^∞ , 150 °С	$\bar{H}_i^{E,\infty}$ кДж/моль	$\bar{S}_i^{E,\infty}$ Дж/(моль·К)
n-Декан	69,6	23,1	19,2
n-Ундекан	65,3	22,7	18,9
n-Додекан	61,4	24,2	22,9
n-Тетрадекан	65,2	24,5	23,1
Камфен	15,3	21,2	27,6
Лимонен	9,2	24,7	40,1
n-Ксилол	4,2 (2,4)	19,1 (18,0)	35,3 (31,5)
m-Ксилол	4,5 (2,4)	22,5 (20,1)	40,5 (35,9)
o-Ксилол	4,1 (2,4)	17,6 (19,0)	29,8 (33,6)
Бензол	1,5	15,5	33,5
Толуол	2,3	18,8	37,6
Этилбензол	3,3	21,8	41,5
Мезитилен	4,1	23,9	44,5
Бутанол-1	1,9 (1,5)	12,5 (5,7)	24,1 (9,0)
Пентанол-1	2,1 (1,6)	12,9 (5,9)	24,1 (8,8)
Гексанол-1	2,2 (1,7)	13,7 (7,8)	25,6 (12,4)
Гептанол-1	2,6 (2,0)	12,9 (6,6)	22,4 (8,5)
2-Метилпропанол-1	2,5	16,4	31,2
3-Метилбутанол-1	1,7	17,7	37,7

В скобках указаны значения γ_i^∞ , $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и $\bar{S}_i^{E,\infty}$ для изотропной фазы ГЭОЦАБ (180–200 °С)

Таким образом, исследованный нами мезогенный ГЭОЦАБ представляет собой смесь изомеров. Низкотемпературная смешанная нематика (113–135 °С) содержит твердые частицы более высокоплавкого изомера. Вследствие ассоциированной структуры и высокой ориентационной упорядоченности она обладает высокой структурной селективностью ($\alpha_{п/м} = 1,164$, 115 °С). Высокотемпературная гомогенная смешанная нематика (135–175 °С) менее ассоциирована и способна к осуществлению диполь-дипольных и специфических взаимодействий с молекулами сорбатов, что приводит к понижению пара-мета-селективности и повышению селективности разделения полярных и неполярных соединений с близкими температурами кипения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 13-03-01197.

Список литературы / References

1. Вигдергауз М. С., Вигалок Р. В., Дмитриева Г. В. Хроматография в системе газ–жидкий кристалл // Успехи химии. 1981. Т. 50, вып. 5. С. 943–972. [Vigdergauz M. S., Vignalok R. V., Dmitrieva G. V. Chromatography in the Gas–Liquid Crystal System // Russian Chemical Reviews. 1981. Vol. 50, Iss. 5. P. 498–515.]
2. Witkiewicz Z., Oszczudlowski J., Repelewicz M. Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1062. P. 155–174.
3. Belaidi D., Sebih S., Boudah S. et al. Analytical performances of two liquid crystals and their mixture as stationary phases in capillary gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1087. P. 52–56.
4. Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Фокин Д. С., Блохина С. В., Коифман О. И. Термодинамические свойства и селективность жидкокристаллических замещенных формилазобензолов как стационарных фаз в газовой хроматографии // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 5. С. 521–524. [Kuvshinova S. A., Fokin D. S., Burmistrov V. A., Blokhina S. V., Koifman O. I. Thermodynamic properties and selectivity of substituted liquid-crystal formylazobenzenes as stationary phases for gas chromatography // Journal of Analytical Chemistry. 2009. T. 64, № 5. С. 505–508.]
5. Онучак Л. А., Уколова Д. А., Бурматнова Т. С., Кураева Ю. Г., Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Степанова Р. Ф. Особенности сорб-

- ционного перераспределения углеводородов и спиртов в системе газ – супрамолекулярный жидкий кристалл // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 1. С. 121–128. [Onuchak L. A., Ukolova D. A., Burmatnova T. S., Kuraeva Yu. G., Kuvshinova S. A., Burmistrov V. A., Stepanova R. F. Features of the sorption redistribution of hydrocarbons and alcohols in a gas-supramolecular liquid crystal system // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol. 89, Iss. 1. P. 129–135].
6. Кувшинова С. А., Бурмистров В. А., Фокин Д. С., Литов К. М., Койфман О. И. 4-(2-Гидроксиэтилокси)-4-цианоазоксибензол, проявляющий свойства жидкокристаллической стационарной фазы для газовой хроматографии. Патент на изобретение № 2381214. 10.02.2010. Бюл. № 4. [Kuvshinova S. A., Burmistrov V. A., Fokin D. S., Litov K. M., Koyfman O. I. 4-(2-Gidroksietiloksi)-4-tsianoazoksibenzol, proyavlyayushchiy svoystva zhidkokristallicheskoy statsionarnoy fazy dlya gazovoy khromatografii (4-(2-Hydroxyethyl oxide)-4-cyano azoxybenzene exhibiting liquid crystalline properties of the stationary phase for gas chromatography). Russian patent №. 2381214. 10.02.2010 (in Russian)].
 7. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Даванков В. А. Влияние параметров потока подвижной фазы на величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции в газожидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80, № 8. С. 1493–1498. [Onuchak L. A., Kudryashov S. Yu., Arutyunov Yu. I., Davankov V. A. Influence of flow parameters of the mobile phase on the retention and thermodynamic characteristics of sorption in gas-liquid chromatography // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2006. Т. 80, № 8. С. 1315–1320].
 8. Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Онучак Л. А. Новые способы определения объемной скорости газа-носителя в колонке и времени удерживания несорбирующегося вещества в газовой хроматографии // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 1. С. 107–112 [Kudryashov S. Yu., Arutyunov Yu. I., Onuchak L. A. New methods for determining the volumetric flow rate in the column and the retention time of the unretained substance in gas chromatography // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. Т. 81, № 1. С. 102–107].
 9. Онучак Л. А., Кудряшов С. Ю., Даванков В. А. Расчет стандартных термодинамических функций сорбции в газожидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77, № 9. С. 1077. [Onuchak L. A., Kudryashov S. Yu., Davankov V. A. Calculation of the standard thermodynamic functions of sorption in gas-liquid chromatography // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2003. Т. 77, № 9. С. 1508–1512].
 10. NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/>
 11. Rodrigues M. F., Bernardo-Gil M. G. Vapor-liquid Equilibrium of binary mixtures of Limonene with α -pinene and β -pinene at reduced pressures // J. Chem. Eng. Data. 1995. Vol. 40. P. 1193–1195.
 12. Korea thermophysical properties Data Bank (KDB): www.thermo.com/research/kdb/
 13. Фокин Д. С. Физико-химические свойства и применение мезогенных производных фенолбензоата, азо- и азоксибензолов с полярными терминальными заместителями: Дисс. ...канд. хим. наук. Иваново : Иван. гос. хим.-тех. ун-т, 2011. 142 с. [Fokin D. S. Fiziko-khimicheskie svoystva i primeneniye mezogennykh proizvodnykh fenilbenzoata, azo- i azoksibenzolov s polyarnymi terminal'nymi zamestitelyami (Physical and chemical properties and application of derivatives mesogenic phenyl benzoate, azo and azoxybenzene with polar terminal substituents): PhD thesis. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 2011. 142 p. (in Russian)].

Поступила 12.01.2015 г.